

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/66826 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 22/18,  
22/83, 22/78

WENDEL, Thomas [DE/DE]; Avrille Strasse 11, 65824  
Schwalbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02498

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839  
Troisdorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. März 2001 (06.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:  
100 10 355.3 7. März 2000 (07.03.2000) DE

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse  
3, 60487 Frankfurt am Main (DE). SCHÜLLERMANN  
[DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 25, 63477 Maintal (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIETZORECK,  
Hardy [DE/DE]; Werner-Bockelmann-Strasse 86, 65934  
Frankfurt am Main (DE). BITTNER, Klaus [DE/DE];  
Berger Strasse 329, 60385 Frankfurt am Main (DE).  
KOLBERG, Thomas [DE/DE]; Veilchenweg 7, 64646  
Heppenheim (DE). WEGNER, Marion [DE/DE]; Ju-  
genheimer Strasse 20, 60528 Frankfurt am Main (DE).

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A PHOSPHATE COVERING AND USE OF METAL PARTS THUS PHOSPATED

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES PHOSPHATÜBERZUGES UND VERWENDUNG DER DER-  
ART PHOSPHATIERTEN METALLTEILE

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a phosphate coating to metal surfaces by wetting with an aqueous, acidic phosphating solution, whereupon said phosphating solution is dried, mainly without re-rinsing. The phosphate solution contains 26 - 60 g/l zinc ions, 0.5 - 40 g/l manganese ions and 50 - 300 g/l phosphate ions, calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The invention further relates to a method for applying phosphate coatings to metal surfaces by wetting with an aqueous, acidic phosphating solution, whereupon said phosphating solution is dried, mainly without re-rinsing, characterized in that the phosphating solution contains 10 - 60 g/l zinc ions, 0.5 - 40 g/l manganese ions, 50 - 300 g/l phosphate ions, calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and 0.5 - 120 g/l peroxide ions, calculated as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and/or 0.5 - 50 g/l polymers, copolymers or/and cross polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, bei dem die Phosphatierungslösung - 26 bis 60 g/l Zinkionen, - 0,5 bis 40 g/l Manganionen und 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung - 10 bis 60 g/l Zinkionen, - 0,5 bis 40 g/l Manganionen, - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, und - 0,5 bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oder/und 0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere enthält.

**WO 01/66826 A1**



**Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges und Verwendung der derart phosphatierten Metallteile**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen Phosphatierungslösung und

5 anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung sowie die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Metallteile.

Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Umformhilfe sowie als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen eingesetzt. Vor allem wenn sie als Schutz für eine begrenzte Zeit insbesondere der Lagerung verwendet und

10 dann z.B. lackiert werden, werden sie als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren bezeichnet. Wenn auf den Phosphatüberzug jedoch keine Lackschicht und keine andersartige organische Beschichtung folgt, wird von Behandlung anstelle von Vorbehandlung gesprochen. Diese Überzüge werden auch als Konversionsschichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation der metallischen Oberfläche, also der Oberfläche des Metallteils,

15 herausgelöst und zum Schichtaufbau mitverwendet wird.

Unter den Beschichtungsverfahren haben die sogenannten Aufrockenverfahren ("no rinse processes") insbesondere für die sehr schnelle Beschichtung von kontinuierlich laufenden Bändern aus mindestens einem metallischen Werkstoff eine hohe Bedeutung.

Diese Bänder können Bleche von geringer oder sehr großer Breite sein. Auf diese Bänder 20 wird üblicherweise direkt nach der Verzinkung, ggf. aber auch nach geeigneter Reinigung bzw. Entfettung und nach Spülung mit Wasser oder einem wässrigen Medium sowie ggf. nach einer Aktivierung der metallischen Oberfläche, ein Phosphatüberzug durch Benetzung mit einer Phosphatierungslösung aufgebracht und aufgetrocknet. Ein Spülen nach dem Aufrocknen des Phosphatüberzugs könnte diesen beeinträchtigen, insbesondere wenn der Phosphatüberzug nicht oder nur teilweise kristallin ist.

EP-A-0 796 356 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen durch Benetzen mit einer Nickel-, Mangan- und Phosphat-haltigen Lösung, die vorzugsweise auch bis zu 4 g/l Zinkionen enthalten kann, und durch Eintrocknen dieser Lösung.

30 EP-A-0 774 016 lehrt ein Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit sauren zink- und phos-

phathaltigen Lösungen und Eintrocknen der Lösungen ohne Zwischensspülung, bei dem die eingesetzte Phosphatierungslösung einen Gehalt an Zinkionen von 2 bis 25 g/l aufweist. Als Beschleuniger wird u.a.  $H_2O_2$  mit einem Gehalt von nur 20 bis 100 ppm empfohlen.

- 5 Nachteil dieser in diesen beiden Publikationen beschriebenen Verfahren ist, daß die derart erzeugten Phosphatschichten vorwiegend amorph sind und üblicherweise noch freie Phosphorsäure enthalten und daß daher bei der nachträglichen Benetzung mit einer wässrigen Flüssigkeit, die z.B. durch Aufspritzen oder Kondensation auftreten kann, eine unbeabsichtigte Reaktion mit der freien Phosphorsäure auftreten kann und zu lokalen Beeinträchtigungen wie z.B. Verfärbungen, Umkristallisationen und anderen Veränderungen der vorwiegend amorphen Phosphatschicht führen kann, welche sowohl visuell, als auch bezüglich eines nachfolgenden Prozeßschrittes stören können. Eine derartige Beeinträchtigung wie z.B. eine dunkle Schlierenbildung kann selbst nach dem Auftrag eines Lackes immer noch sichtbar sein.
- 10
- 15 Aufgabe der Erfindung ist es, diesen Nachteil des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem das nachträgliche Kontaktieren mit einer wässrigen Flüssigkeit oder mit Feuchtigkeit keinen Schaden verursacht und bei dem die gebildete Phosphatschicht mindestens die gleiche Qualität wie nach dem Stand der
- 20 Technik aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aftrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Phosphatierungslösung

- 25
  - 26 bis 60 g/l Zinkionen,
  - 0,5 bis 40 g/l Manganionen und
  - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , enthält.

- 30 Ein hoher Gehalt an Zinkionen fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freier Phosphorsäure in der erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Zinkionen beträgt vorzugsweise 28 bis 50 g/l Zinkionen, besonders bevorzugt 30 bis 48 g/l, ganz besonders bevorzugt 32 bis 46 g/l.

Im folgenden umfaßt der Begriff Metallteile neben Teilen wie z.B. Metallbandabschnitten und umgeformten oder/und lackierten Teilen auch Metallbänder. Hierbei können z.B. zuerst ein Metallband und im nachfolgenden Prozeßabschnitt nach dem Zerschneiden des Bandes Metallteile im eigentlichen Sinn gemeint sein, zuerst Bandabschnitte und danach

5 Teile. Grundsätzlich kann ein Metallband erst vorbehandelt und lackiert und danach geschnitten werden oder zuerst mit einer ersten Vorbehandlungsbeschichtung versehen werden, dann geschnitten werden, anschließend mit einer zweiten Vorbehandlungsbeschicht versehen und danach lackiert werden. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Varianten, die jedoch seltener genutzt werden.

10

Ein höherer Gehalt an Manganionen wirkt sich auf die Qualität des Phosphatüberzuges positiv aus, vor allem auf die Lackhaftung und auf die Korrosionsbeständigkeit der anschließend lackierten Metallteile. Der Gehalt an Manganionen beträgt vorzugsweise 2,5 bis 30 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 25 g/l und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 g/l.

15

Der Gehalt an Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , beträgt vorzugsweise 58 bis 280 g/l, ganz besonders bevorzugt 60 bis 260 g/l, insbesondere 72 bis 240 g/l.

20 Die Aufgabe wird weiterhin gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen, sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Spülen, bei dem die Phosphatierungslösung

- 10 bis 60 g/l Zinkionen bzw. bei Zink-reichen Oberflächen vor der Benetzung 0 bis 60 g/l Zinkionen enthält,
- 0,5 bis 40 g/l Manganionen,
- 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , und
- 0,5 bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als  $H_2O_2$ , oder/und
- 0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymeren oder/und Crosspolymere enthält.

25 30 Der Zinkionengehalt beträgt vorzugsweise 18 bis 56 g/l, besonders bevorzugt 24 bis 52 g/l, ganz besonders bevorzugt 28 bis 46 g/l.

Der Manganionengehalt beträgt vorzugsweise 12 bis 30 g/l, besonders bevorzugt 14 bis 28 g/l, ganz besonders bevorzugt 15 bis 26 g/l.

Das Zn : Mn -Gewichtsverhältnis kann in weiten Grenzen variieren.

Der Gehalt an Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , beträgt vorzugsweise 57 bis 278 g/l, ganz besonders bevorzugt 58 bis 258 g/l, insbesondere 70 bis 238 g/l.

Der Gehalt an Peroxidionen beträgt vorzugsweise 1 bis 110 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 100 g/l, ganz besonders bevorzugt 5 bis 85 g/l, insbesondere 10 bis 75 g/l. 0,5 g/l

5  $H_2O_2$  entsprechen hierbei etwa 380 ppm.

Die Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere sind vorzugsweise solche der N-haltigen Heterocyclen, besonders bevorzugt der Vinylpyrrolidone. Der Gehalt an diesen Polymeren, Copolymeren oder/und Crosspolymeren in der Phosphatierungslösung beträgt vorzugsweise 1 bis 45 g/l, besonders bevorzugt 1,5 bis 42 g/l, ganz besonders bevorzugt 2 bis 40 g/l und noch stärker bevorzugt 2,5 bis 36 g/l. Hierbei ergeben 8,5 g/l in der Phosphatierungslösung einen Anteil in der Phosphatschicht von etwa 51 mg/m<sup>2</sup>.

Derartige Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere können bei Phosphatschichten, die als Vorphosphatierungen zum Umformen dienen, besonders hilfreich sein, um das sog. "powdering", nämlich das Abreiben der Phosphatschicht beim Umformen, stark zu verringern.

Andererseits kann auch ein Zusatz eines polymeren Alkohols vorteilhaft sein, um mit diesem Alkohol Phosphorsäureester insbesondere bei der Trocknung auszubilden, die sich als Schmierstoffe beim Umformen förderlich auswirken. Gleichzeitig kann sich der Zusatz eines polymeren Alkohols auf die Reaktion mit der ggfs. vorhandenen überschüssigen freien Phosphorsäure in der Phosphatierlösung auswirken, um die Kristallinität und die Wasserfestigkeit der Phosphatbeschichtung zu verbessern.

Die Phosphatierungslösung kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder bis zu 20 g/l Nickelionen in der Phosphatierungslösung enthalten. Der Nickelgehalt richtet sich hierbei nach der Zielrichtung des eingesetzten erfindungsgemäßen Verfahrens. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird der Phosphatierungslösung kein Nickel zugegeben; falls dann dennoch ein Gehalt an Nickelionen in der Phosphatierungslösung auftreten sollte, ist dieser Gehalt üblicherweise durch Herauslösen von Nickel aus der metallischen Oberfläche der zu phosphatierenden Metallteile sowie z.B. aus Rohrleitungen und Badbehältern, die aus einem Nickel-haltigen Werkstoff bestehen, oder Spurenverunreinigungen der Rohstoffe zur Herstellung der Phosphatierungslösungen bedingt. Der Vorteil von im wesentlichen Nickel-freien Phosphatierungslösungen liegt in der weit-

gehenden oder gänzlichen Abwesenheit eines physiologisch und umwelttechnisch bedenklichen Elementes.

Alternativ kann jedoch auch ein Gehalt an Nickelionen in der Phosphatierungslösung auftreten, der sich auf die Ausbildung und Qualität der erzeugten Phosphatüberzüge vorteilhaft auswirken kann. Dann beträgt der Gehalt an Nickel-Ionen vorzugsweise 0,01 bis 18 g/l in der Phosphatierungslösung, besonders bevorzugt 0,03 bis 15 g/l, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 12 g/l, noch stärker bevorzugt 0,1 bis 10 g/l, bei Niedrigzinkverfahren insbesondere 0,2 bis 4 g/l oder vorzugsweise 0,25 bis 3 g/l.

5 Die Menge der Phosphatierungslösung, die auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird, kann im Bereich von 1 bis 12 ml/m<sup>2</sup>, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10 ml/m<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 ml/m<sup>2</sup> liegen.

10 15 Mit der Phosphatierungslösung kann eine Schicht mit einem Schichtgewicht - ermittelt an der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht - im Bereich von 0,2 bis 5 g/m<sup>2</sup> gebildet werden, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 4 g/m<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 3 g/m<sup>2</sup>, noch stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2,5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere bei 0,6 bis 2 g/m<sup>2</sup>.

20 25 Die Phosphatierungslösung kann durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist bekannt. Grundsätzlich ist jede Art des Aufbringens der Phosphatierungslösung möglich; bevorzugt sind jedoch die genannten Varianten des Applizierens. Das Abquetschen dient dem Aufbringen eines definierten Flüssigkeitsvolumens je Oberfläche des Metallteils und kann auch durch alternative Verfahren ersetzt sein; besonders bevorzugt ist das Aufwalzen z.B. mit einem "Chemcoater" oder einem "Roll-Coater".

30 Der mit der Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm kann auf der Oberfläche des Metallteils im Bereich von 20 und 120 °C, insbesondere ab 40 °C, bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet werden, insbesondere bei 50 bis 100 °C. Das Aufrocknen kann z.B. durch Blasen von heißer Luft oder durch Erwärmung mit Infrarotstrahlung erfolgen, wobei insbesondere mit der PMT-Methode (PMT = peak-metal-

temperature; durch Messung der Temperatur der Oberfläche des Metallteils ermittelt) geregelt werden kann.

Die so ausgebildete Phosphatschicht kann folgende Zusammensetzung aufweisen:

5 - sie kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder einen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% Ni aufweisen und kann zusätzlich enthalten:

- 5 bis 50 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als  $P_2O_5$ ,

10 Sie kann insbesondere 0,1 bis 3 oder 0,2 bis 2,5 Gew.-% Ni enthalten.

Sie kann insbesondere 10 bis 45 Gew.-% Zn, vorzugsweise 12 bis 42 Gew.-% Zn, besonders bevorzugt 16 bis 38 Gew.-% Zn enthalten.

Sie kann insbesondere 3,5 bis 13 Gew.-% Mn, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% enthalten, wobei die Schichtqualität bei einem höheren

15 Mangangehalt in der Regel besser wird.

Sie kann vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% Phosphat, besonders bevorzugt 28 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% enthalten.

20 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden die zu beschichtenden Metallteile, vorzugsweise als Metallbänder, erst mit einer ersten Phosphatierungslösung erfundungsgemäß beschichtet und anschließend werden sie, vorzugsweise als einzelne oder miteinander durch Fügen wie z.B. Kleben bzw. Schweißen verbundene Teile, nach dem Aufrocknen der ersten Phosphatierungslösung mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt, wobei diese zweite Lösung

25 - frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 20 g/l Nickelionen enthält und

- 0 bis 20 g/l Zinkionen,
- 0 bis 5 g/l Manganiionen,
- 5 bis 50 g/l Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ .

30

Die Zusammensetzung der zweiten Phosphatierungslösung entspricht in den meisten Fällen einer grundsätzlich bekannten Phosphatierungslösung und auch das Verfahren zu ihrer Aufbringung ist üblicherweise bekannt, wobei diese zweite Lösung in der Regel nicht aufgetrocknet wird. Während die erste Phosphatschicht vorzugsweise in einer Band-

Anlage aufgebracht wird, kann die zweite Phosphatschicht z.B. im Automobilwerk oder bei einem Gerätehersteller aufgebracht werden.

Die Metallteile können vor der Benetzung mit der ersten oder/und mit der zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder einer Aktivierungssuspension benetzt werden. Durch eine derartige Aktivierung wird die Oberfläche mit Kristallkeimen versehen, die die nachfolgende Phosphatierung und die Ausbildung feinkristalliner dichter Phosphatschichten begünstigt. Hierbei kann vorteilhaft eine wässrige Aktivierungslösung/-suspension mit einem Gehalt an kolloidal verteiltem Titanphosphat gewählt werden.

5 Die erste Phosphatierungslösung kann durch Beschichten mit der Phosphatierungslösung z.B. mit einem Rollcoater oder mit einer ähnlichen Walzenauftragsvorrichtung auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt.

10 Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vorteilhafterweise Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid oder/und komplexem Fluorid, mindestens eine wasserlösliche Erdalkaliverbindung, oder/und organische Komplexbildner wie z.B. Zitronensäure enthalten. Fluorid kann insbesondere mit einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 5 g/l in freier oder/und gebundener Form vorliegen, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 3 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 g/l. Insbesondere kann die erste Phosphatierungslösung 0,0003 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,0004 bis 5 g/l, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,05 g/l Kupferionen enthalten, die zweite einen Gehalt von 0,1 bis 50 mg/l Kupferionen, insbesondere jeweils von 2 bis 20 mg/l. Die Kupferionen beschleunigen die Ausbildung der Phosphatschicht und fördern deren Qualität.

15 20 25 Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorzugsweise frei oder im wesentlichen frei von Ionen von Blei, Cadmium, Chrom, Chlorid oder/und Cyanid, da diese Stoffe nicht ausreichend umweltverträglich sind oder/und den Phosphatierungsprozeß beeinträchtigen sowie die Qualität der Phosphatschicht herabsetzen können.

30 Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann insbesondere so eingestellt werden, daß das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 8 liegt. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1 : 1,2 bis 1 : 7 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 5. Es ist in

vielen Fällen vorteilhaft, mit einem Anteil an freier Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung zu arbeiten, damit eine Reaktion mit der metallischen Oberfläche erfolgen kann; dadurch werden Metallionen aus der metallischen Oberfläche herausgelöst, die wiederum mit den ungebundenen Phosphationen reagieren, um unlösliches Phosphat zu bilden.

Bei der ersten oder/und zweiten Phosphatierungslösung kann der S-Wert als Verhältnis der Freien Säure zum Gesamtgehalt der Phosphationen im Bereich von 0,03 und 0,7 liegen. Dieser S-Wert-Bereich entspricht dann etwa dem pH-Wert-Bereich von 4 bis 1. Vorzugsweise liegt der pH-Wert im Bereich von 3 bis 1,5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,8 bis 1,7. Für die zweite Phosphatierungslösung beträgt der S-Wert bevorzugt 0,2 bis 0,03.

Zur Bestimmung der Freien Säure wird 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, ggf. unter Zusatz von  $K_3(Co(CN)_6)$  oder von  $K_4(Fe(CN)_6)$  zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure (FS) in Punkten.

Der Gesamtgehalt an Phosphationen wird dadurch bestimmt, daß im Anschluß an die Ermittlung der Freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30-%-iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit 0,1 M NaOH titriert wird. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF). Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der Freien Säure durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

Die Gesamtsäure (GS) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein bestimmt. Dieser Verbrauch in ml entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.

Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann mindestens einen Beschleuniger enthalten. Grundsätzlich sind alle Beschleuniger einsetzbar. Vorzugsweise ist in der Phosphatierungslösung ein Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin oder auf Basis Hydroxyl-amin, ein Chlorat, ein Nitrat, ein Perborat oder/und eine organische Nitroverbindung wie Paranitrotoluolsulfonsäure enthalten. Besonders bevorzugt ist hierbei ein Gehalt an  $H_2O_2$ , da hiermit eine rückstandsfreie Beschleunigung möglich ist, da nur Wasser und Sauerstoff übrigbleiben. Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise 5  $H_2O_2$ , in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/l enthalten, vorzugsweise von 5 bis 90 g/l, insbesondere von 10 bis 80 g/l, gerechnet als  $H_2O_2$ . Vor allem durch den hohen Gehalt an  $H_2O_2$  ist es bei den üblicherweise hohen Geschwindigkeiten in der Band-Anlage möglich, eine Beschleunigung aller dabei auftretenden chemischen Reaktionen im Naßfilm und während der Trocknung innerhalb weniger Sekunden zu erzielen und eine 10 entsprechende Durchreaktion zu bewirken. Dies wirkt sich insbesondere bei diesen 15 Hochzinkverfahren sehr vorteilhaft auf die Schichtqualität aus.

Vorteilhafterweise kann mindestens eine Verbindung auf Basis von Ameisensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Milchsäure, Perborsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure zugegeben werden, um das 20 Bad bzw. das Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung zu stabilisieren, insbesondere um Ausscheidungen aus einer dieser Lösungen zu vermeiden bzw. zu verringern sowie um die Kristallinität der Phosphatschicht zu steigern, wodurch die Wasserfestigkeit der Phosphatschicht deutlich verbessert wird. Der gesamte Zusatz an derartigen Verbindungen zu 25 einer derartigen Lösung kann im Bereich von 0,01 bis 5 g/l liegen. Der Gehalt an mindestens einer dieser Verbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 g/l. Hierbei hat sich ein Gehalt an Natriumperborat von 0,2 bis 3,5 g/l, an Weinsäure im Bereich von 0,2 bis 0,8 g/l oder an Zitronensäure im Bereich von 0,12 bis 0,5 g/l besonders bewährt. Noch bessere Ergebnisse wurden erzielt mit einer Kombination aus 0,2 bis 0,8 g/l an Natriumperborat und 0,2 bis 0,8 g/l Weinsäure.

Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung kann bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufgebracht werden. Vorzugsweise wird bei der ersten Phosphatierungslösung bei Raumtemperatur oder bei einer geringfügig höheren Temperatur gearbeitet; nur in Sonderfällen werden die Metallteile oder/und ggf. auch die Phosphatier-

rungslösung auf eine etwas erhöhte Temperatur erhitzt, beispielsweise, um das Aufrocknen der aufgebrachten Lösung zu beschleunigen.

Die erste Phosphatierungsschicht kann bei der Benetzung mit der zweiten Phosphatierungslösung unverändert bleiben oder im oberen Bereich leicht angelöst und in ihrer Struktur verändert werden oder/und durch die zweite Phosphatierungslösung leicht abgetragen werden, während aus der zweiten Phosphatierungslösung eine zusätzliche Phosphatschicht abgeschieden werden kann, aber nicht abgeschieden werden muß. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Beständigkeit der ersten Phosphatschicht gegen Flüssigkeiten wie z.B. Spritzwasser oder Reinigungsflüssigkeit, insbesondere die Alkalibeständigkeit, umso höher ist, je kristalliner die Schicht ausgebildet ist.

Die zweite Phosphatierungslösung kann u.a. durch Spritzen, Fluten oder Tauchen auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt. Es ist jede Art des Aufbringens der Phosphatierungslösung möglich; bevorzugt sind jedoch die genannten Varianten des Applizierens.

Es kann vorteilhaft sein, direkt auf die erste oder zweite Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufzubringen, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen. Hierbei wird vorzugsweise eine Nachspülösung zur weiteren Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung eingesetzt, die mindestens eine Substanz auf Basis Cr, Ti, Zr, Ce oder/und anderer Seltenerdelemente einschließlich Lanthan bzw. Yttrium, Tannin, Silan/Siloxan, Phosphor enthaltende self-assembling molecules, Phosphonate bzw. Polymere enthalten kann.

Die auf dem Metallteil aufgetrocknete erste oder/und zweite Phosphatschicht kann mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere mit einem Umformöl oder Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff wie einem Trockenschmierstoff z.B. mit einem Wachs-haltigen Gemisch, benetzt werden. Das Öl oder der Schmierstoff dient als zusätzlicher temporärer Korrosionsschutz und kann zusätzlich auch einen Umformvorgang erleichtern, wobei auch das umgeformte Metallteil eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Eine Beschichtung mit einem Öl kann auch auf der zweiten Phosphatschicht von Interesse sein, wenn die zu lackierenden Metallteile zu einer weiter entfernten Lackieranlage transportiert werden sollen. Vorzugsweise wird nach dem Vorphosphatieren erst Öl aufgebracht, bevor das metallische Substrat verformt wird.

Eine ggf. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage kann von bzw. aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt werden, um die Beschichtung für die Lackierung, Umformung, Montage, zum Kleben oder zum Schweißen vorzubereiten. Das Öl muß für eine nachfolgende Lackierung entfernt werden, während es bei anderen Verfahrensgän-

5 gen entfernt werden kann.

Die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung oder/und mit einer Klebstoffschicht beschichtet und ggf. vor oder nach einer derartigen Beschichtung umgeformt

10 werden, wobei die derart beschichteten Metallteile auch vor dem Lackieren bzw. organischen Beschichten zusätzlich mit anderen Metallteilen zusammengeklebt oder/und geschweißt werden können. Das Umformen, Verkleben bzw. Verschweißen kann auch in Gegenwart eines Öles erfolgen. Das Öl wird oft mit dem Reiniger vor Beginn des zweiten Phosphatierens entfernt. Die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können entweder vor oder erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer organischen oder Lack-Beschichtung versehen werden. Es sind heute die unterschiedlichsten organischen Beschichtungen bekannt bzw. auf einer Phosphatschicht einsetzbar. Hierbei fallen nicht alle organischen Beschichtungen unter die Definition von Lacken.

20 Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallbänder können in einer sogenannten Band-Anlage bei Bedarf beölt und ggf. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden. Aus ökonomischen Gründen wird vorzugsweise auf das Entölen vor dem Verkleben bzw. Verschweißen verzichtet.

25 Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Geräteverkleidungen bei Bedarf beölt, bei Bedarf geschnitten und umgeformt bzw. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend - falls gewünscht - in einer Lackieranlage beschichtet werden. Sie können aber auch im lackierten Zustand geschnitten und umgeformt werden.

30 Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Automobilen beölt und umgeformt werden, wobei dann mehrere Metallteile zusammengeschweißt, zusammengeklebt bzw. anderweitig verbunden werden und anschlie-

ßend die montierten Metallteile entfettet oder/und gereinigt werden können, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden können.

Die erfindungsgemäß beschichteten Metallteile können als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehand-

5 lung - insbesondere vor der Lackierung - bzw. als vorbehandelte Metallteile - insbesondere für die Automobilindustrie - vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffschicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und geschweißt werden. Sie können für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten

10 Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich für sehr viele metallische Oberflächen

15 hervorragend, insbesondere für Oberflächen von Stahl, Eisen, Aluminium, Magnesium, Zink und jeweils deren Legierungen, vorzugsweise für verzinkte bzw. legierungsverzinkte Oberflächen, und gewähren eine besonders hohe Lackhaftung sowie hochwertigen Korrosionsschutz.

20 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen komplett nickelfreien Phosphatierungsprozeß für hohe Phosphatschichtqualitäten einzusetzen, beispielsweise als Vorbehandlung vor dem Lackieren.

Es hat sich hierbei gezeigt, daß die erzeugte Phosphatschicht um so unempfindlicher 25 gegen wässrige Flüssigkeiten, Feuchtigkeit und andere beeinträchtigende, vor allem korrosive Medien ist, je kristalliner sie ausgebildet ist. Die erfindungsgemäße Phosphatschicht hat sich auch aufgrund ihrer Kristallinität als hervorragend unempfindlich erwiesen. Die Kristallinität hat sich überraschenderweise vor allem bei höheren und hohen Zink-Gehalten in Verbindung mit einem hohen Peroxid-Gehalt hervorragend ausgebildet. Noch bessere Kristallinität der Phosphatschicht und somit eine noch bessere Wasserfestigkeit und Beständigkeit dieser Schicht gegen z.B. alkalische Reiniger hat sich ergeben, 30 wenn vor der Phosphatierung noch eine zusätzliche Aktivierung durchgeführt wird.

In den meisten Fällen sind die Phosphatieranlagen in der Automobilindustrie mit schwach alkalischen Reinigern ausgerüstet, in manchen Fällen jedoch auch mit stark alkalischen Reinigern. Es war überraschend, daß die erfindungsgemäße erste kristalline Vorphosphatierungsschicht gegen den Einfluß starker alkalischer Reiniger deutlich resistenter ist.

5 Bei den üblicherweise angewandten kurzen Behandlungszeiten mit einem starken alkalischen Reiniger wurde die erfindungsgemäße erste Phosphatschicht nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt.

Auch ein Mix aus verschiedenen Materialien wie z.B. Metallteilen aus einem unbeschichteten Stahl und vorphosphatierten Metallteilen kann mit einem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos gleichzeitig nebeneinander beschichtet werden.

Bei vormontierten oder montierten Metallteilen kann mit der Vorphosphatierung in Hohlräumen auch ohne Auftrag eines Lackes ein besserer Korrosionsschutz als nach dem zitierten Stand der Technik erzielt werden.

### **Beispiele**

15 Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Versuchsserie A:

Blechtafeln aus elektrolytisch und parallel hierzu aus schmelztauchverzinktem Stahlband wurden wie folgt behandelt:

20 Blechabmessungen: 105 x 190 x 0,7 mm.

Zunächst erfolgte eine Spritzreinigung in einem alkalischen Reinigerbad, danach ein kurzes dreimaliges Spülen mit Wasser. Nach dem Spülvorgang wurden die Blechtafeln durch Tauchen in eine Titanphosphat-haltige Aktivierungslösung mit anschließendem Abquetschen des Flüssigkeitsfilmes für die erfindungsgemäße Applikation der Phosphatierungslösung vorbereitet. Die Phosphatierungslösung wurde mittels eines Rollcoaters aufgetragen. Nach der Applikation der Phosphatierungslösung wurden die Bleche 30 sec bei 180 °C in einem Ofen getrocknet (PMT = 80 °C). Das resultierende Schichtgewicht des eingetrockneten Flüssigkeitsfilmes betrug 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Im folgenden die Behandlungsfolge kurz dargestellt:

30

Reinigen : Mit Gardoclean® 338, 8 g/l, 60 °C, 10 sec Spritzen

Spülen : Mit Kaltwasser, 10 sec Tauchen  
 Spülen : Mit Kaltwasser, 4 sec Spritzen  
 Spülen : Mit voll-entsalztem Wasser (= VEW), 5 sec Tauchen  
 Aktivieren : Mit Gardolene® V6513, 4 g/l in VEW, 5 sec Tauchen

5 Abquetschen: Mittels Abquetschwalze  
 Aufwalzen : Erfindungsgemäße Phosphatierungslösung (siehe Tabelle  
     1) mit einem Rollocoater  
 Trocknen : Im Ofen bei 180 °C, 30 sec, PMT = 80 °C.

10 Tabelle 1: Zusammensetzung und Dichte der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösungen in g/l bzw. g/cm<sup>3</sup>

Beispiel	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	226	223	151	134	228	134	139	205	207	138
Zn (g/l)	42,0	41,4	59,0	24,8	60,0	24,9	25,7	31,1	31,4	25,6
Mn (g/l)	25,1	24,7	16,3	14,7	25,2	14,7	15,2	36,4	36,6	15,1
Ni (g/l)	9,2	0	6,3	0	0	0	0	0	5,3	0
Polymer (g/l)	0	0	0	9,0	0	18,1	58,5	0	0	0
NO <sub>3</sub> (g/l)	0	0	63,3	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,272	1,255	1,258	1,129	1,279	1,131	1,169	1,245	1,255	1,165
S- Wert	0,21	0,31	0,25	0,32	0,14	0,32	0,32	0,21	0,15	0,32
Verhältnis Kationen : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:2,9	1:3,4	1:1,8	1:3,4	1:2,7	1:3,4	1:3,4	1:3,0	1:2,8	1:3,4

Beispiel	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	196	196	198	198	198	198	198	198	198	198
Zn (g/l)	17,0	17,0	17,0	17,0	18,0	18,0	18,0	18,0	17,0	17,0
Mn (g/l)	11,9	12,0	12,0	12,0	22,0	22,0	22,0	22,0	12,0	12,0
Ni (g/l)	0	0	6,0	6,0	0	0	6,0	6,0	6,0	0
Polymer (g/l)	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	1,0
NO <sub>3</sub> (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	0	35	0	35	0	35	0	35	35	35

Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,187	1,190	1,198	1,195	1,202	1,200	1,213	1,210	1,198	1,190
S- Wert	0,65	0,65	0,57	0,57	0,52	0,52	0,45	0,45	0,57	0,65
Verhältnis Kationen : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:6,78	1:6,78	1:5,66	1:5,66	1:4,95	1:4,95	1:4,30	1:4,30	1:5,70	1:6,80

Beispiel	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	198	198	230	230	230	283	230	300	300	120
Zn (g/l)	18,0	18,0	37,0	37,0	37,0	56,7	37,0	40,0	40,0	12
Mn (g/l)	22,0	22,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	8
Ni (g/l)	6,0	0	0	7,7	0	8,1	0	0	0	0
Polymer (g/l)	1,0	1,0	0	0	0	0	8,0	0	13,3	0
NO <sub>3</sub> (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	35	35	60	80	80	80	60	60	60	25
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,211	1,202	1,260	1,280	1,260	1,310	1,265	1,288	1,287	1,120
S- Wert	0,45	0,52	0,18	0,12	0,18	0,13	0,18	0,28	0,28	0,61
Verhältnis Kationen : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:4,30	1:4,95	1:2,99	1:2,72	1:2,99	1:2,70	1:2,99	1:3,75	1:3,75	1:6,00

Beispiel	B 31	B 32	B 33	B 34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	120	214	214	196,3
Zn (g/l)	12	40,0	40,0	37,1
Mn (g/l)	8	23,6	23,6	21,8
Ni (g/l)	0	0	0	7,9
Polymer (g/l)	3,0	0	13,3	0
NO <sub>3</sub> (g/l)	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	25	50	50	43,5
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,121	1,240	1,242	1,250
S- Wert	0,61	0,31	0,31	0,20
Verhältnis Kationen : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:6,00	1:3,36	1:3,36	1:2,94

Beispiel	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	VB 8	VB 9	VB 10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	198	198	402	402	420	465	492	420	477	477
Zn (g/l)	18,0	18,0	78,5	78,5	68,0	97,0	95,0	68,0	61,0	61,0
Mn (g/l)	12,0	22,0	55,3	55,3	78,0	80,0	80,0	78,0	80,0	80,0
Ni (g/l)	6,0	6,0	7,3	7,3	9,7	0	10,3	0	0	0
Polymer (g/l)	0	0	2,0	0	0	0	0	0	0	13,3
NO <sub>3</sub> (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	0	0	60	0	80	80	80	60	60	60
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,198	1,213	1,454	1,454	1,501	1,540	1,587	1,501	1,540	1,540
S- Wert	0,57	0,45	0,12	0,12	0,11	0,12	0,10	0,11	0,20	0,20
Verhältnis Kationen : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:5,50	1:4,30	1:2,85	1:2,85	1:2,70	1:2,63	1:2,66	1:2,88	1:3,38	1:3,09

Tabelle 2: Schichtzusammensetzung in mg/m<sup>2</sup> auf elektrolytisch verzinktem Stahlband (EG)

5

Beispiel	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7
Mn	75,2	74,2	48,9	44,0	75,6	44,1	45,6
Ni	27,6	0,0	18,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Polymer	0,0	0,0	0,0	27,1	0,0	54,3	175,4
P2O5	679,2	670,2	451,8	402,4	683,0	403,1	416,6
NO3	0,0	0,0	189,8	0,0	0,0	0,0	0,0

Das Schichtgewicht der Vorphosphatierungsschicht betrug hierbei 1,2 bis 1,8 g/m<sup>2</sup>; der Zinkgehalt variierte mit dem Säurewert und lag im Bereich von 62 bis 820 mg/m<sup>2</sup>.

10 Es ergab sich erstaunlicherweise eine klare Tendenz zu einer besseren Kristallinität der Phosphatschichten mit einem steigenden Kationen-Gehalt des Verhältnisses Kationen : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Mit einer verbesserten Kristallinität sind diese Schichten auch beständiger gegen Wasser, flüssige Reinigungszusammensetzungen und andere Flüssigkeiten, so daß z.B. Wasespritzer, die auf die zwischengelagerten vorphosphatierten Bänder oder Bandabschnitte gelangen, nicht zu Flecken und anderen Markierungen führen, die in krassen

15

Fällen durch die anschließend aufgebrachte Nachphosphatierungs- oder/und durch nachfolgende Lackschichten hindurch sichtbar bleiben können.

Die vorphosphatierten Probebleche wurden in einer Versuchsreihe unmittelbar danach

5 entweder nur mit einem kathodischen Automobiltauchlack oder mit einem Automobil-

gesamtaufbau lackiert und ergaben bei den üblichen Automobil-

lackprüfungen wie z.B. Gitterschnittprüfung nach Naßlagerung, VDA-Klima-Wechseltest usw. auch bei nickel-

freien Beschichtungen die gleich guten Ergebnisse wie bei den Probeblechen, die zwei-

mal erfindungsgemäß phosphatiert und anschließend lackiert wurden.

10 Außerdem war es überraschend, daß diese erfindungsgemäß beschichteten Probebleche

- auch wenn sienickelfrei angewandt wurden - gleich gute Ergebnisse im Vergleich zu

einer herkömmlichen Trikation-Automobil-Phosphatierung mit einer NiMn-modifizierten

15 Niedrigzinkphosphatierung lieferten, da hervorragende Ergebnisse mit der letztgenannten

Phosphatierung bisher nur mit einem gewissen Nickelgehalt erreicht wurden.

Die vorphosphatierten Bleche aus elektrolytisch verzinktem (EG) bzw. schmelztauchver-

zinktem Stahl (HDG) und schmelztauchlegierungsverzinktem Stahl mit einer Beschich-

tung auf Basis ZnFe (Galvaneal®) wurden verschiedenen Umformversuchen unterworfen.

20 Hierzu wurde auf allen vorphosphatierten und den nicht vorphosphatierten (VB 28) Pro-

beblechen ein in der Automobilindustrie typischerweise verwendetes Umformöl von ca.

0,5 g/m<sup>2</sup> aufgebracht.

Tabelle 3: Ergebnisse bei den Umformversuchen an vorphosphatierten Probeblechen aus unterschiedlich beschichtetem Stahl

		Flat Die Multifrot- tement-Test (Rei- bungskoeffizient)	Maximal Blankhol- der Force-Test (kN)	Weight Loss Cup- Test (g/m <sup>2</sup> )
B 28	EG	0,135/0,096	83	-
	HDG	0,117/0,098	135	-
	ZnFe	0,142/0,116	> 115	1,1
B 29	EG	0,132/0,126	95	-
	HDG	0,113/0,113	> 140	-

	ZnFe	0,130/0,115	> 135	0,3
B 32	EG	0,128/0,087	136	-
	HDG	0,118/0,083	117	-
	ZnFe	0,127/0,115	48	0,2
B 34	EG	0,122/0,094	90	-
	HDG	0,098/0,095	135	-
	ZnFe	0,139/0,113	55	5,9

Beim Flat Die Multifrottement-Test wird der Reibungskoeffizient nach 1 und nach 10 Zügen bestimmt und angegeben. Je kleiner jeweils der Reibungskoeffizient ist, desto besser sind die Ergebnisse. Damit werden die gleiterleichternden Eigenschaften der Vorphosphatierungsschicht wiedergegeben.

5

Beim Maximal Blankholder Force-Test wird die Kraft in kN ermittelt, die erforderlich ist, um ein nur notwendiges Fließen des Materials des Bleches bei beidseitiger Einspannung seitlich um einen von oben einwirkenden Stempel, der eine tassenförmige Vertiefung erzeugt, zu erreichen, ohne daß das Blech dabei reißt. Je höher die hierbei angewandten Kräfte sind, ohne daß Risse auftreten, desto besser sind die Ergebnisse.

10

Beim Weight Loss Cup-Test wird der Gewichtsverlust beim Umformen bestimmt, wobei sowohl die Vorphosphatierungsschicht, als auch die Galvaneal®-Beschichtung abgetragen werden kann. Es wurde mit einer Niederhaltekraft von 10 kN, mit einem Eindruckdurchmesser von 50 mm und mit einem Stempeldurchmesser von 90 mm gearbeitet, wobei der Stempel nicht durch das vorphosphatierte Blech durchgedrückt wurde und keine Risse erzeugt werden. Es wurde das Gewicht der Prüfteile vor und nach dem Umformen bestimmt und der Gewichtsverlust in g/m<sup>2</sup> angegeben, der möglichst gering sein soll.

15

Ziel dieser Untersuchungen war es, mindestens in der gleichen Größenordnung der Umformbarkeit mit den erfindungsgemäßen Vorphosphatierungen zu liegen wie mit vergleichbaren Nickel-haltigen Vorphosphatierungen. Die Werte der Nickel-freien Proben mit einer Galvaneal®-Schicht sind deutlich besser als die der Nickel-haltigen Proben mit einer Galvaneal®-Schicht und deutlich besser als die der nicht vorphosphatierten Proben.

20

Versuchsserien B, C und D:

Die Versuchsserien B und C wurden an elektrolytisch verzinkten Stahlbändern bzw. Stahlblechen und die Versuchsserie D an Aluminium-Legierungen für Automobilindustrie durchgeführt. Für die Vor- bzw. Nachphosphatierung wurden die folgenden Zusammensetzungen der Phosphatierbäder eingesetzt.

5

Tabelle 4: Zusammensetzungen der Phosphatierungslösungen 1 bis 5 mit Gehaltsangaben in g/l:

Phosphatierungslösung/ g/l	1 Vor- Phosph.	2 Vor- Phosph.	3 Vor- Phosph.	4 Nach- Phosph.	5 Nach- Phosph.
Zn	37,1	39,0	1,57	1,40	0,80
Mn	21,8	39,0	1,93	0,90	0,80
Ni	7,93	-	1,26	0,90	0,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	196,3	300	13,5	14,0*	12,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43,5*	30,0	-	-	-
NO <sub>3</sub>	-	-	7,00	5,00	3,00
NO <sub>2</sub>	-	-	0,1	0,1	0,1
SiF <sub>6</sub>	-	-	-	1,30	1,00
F frei	-	-	-	0,18*	0,03
Freie Säure	2,6	6,1	2,9	2,1*	1,9
Gesamtsäure	20,0	28,3	29,3	28,5*	27,1
Gesamtsäure nach Fischer	13,2	19,0	19,0	19,7*	16,9
S-Wert	0,20	0,32	0,15	0,11*	0,11

\* soweit im einzelnen Versuch nicht anderer Wert angegeben

10

Bei der Versuchsserie B (B 35 bzw. VB 35) wurde ein Teil des elektrolytisch verzinkten Stahlbandes jeweils nach Behandlung mit einer Titan-haltigen Aktivierungslösung in einem getrennten Bad im no rinse-Verfahren an einem Rollcoater mit der Phosphatierungslösung 1 vorphosphatiert. Hierbei wurde ein Schichtgewicht von ziemlich genau 1,5 g/m<sup>2</sup> der Vorphosphatierschicht erzielt. Die Vorphosphatierungsschicht hatte eine hervorragende Kristallinität und Beständigkeit gegen Wasser und andere Flüssigkeiten, so daß

15

keine Fleckenbildung z.B. aufgrund von Spritzwasser, das die Phosphatschicht benetzt, lösliche Bestandteile aufnimmt und anschließend eintrocknet, auftreten kann.

Danach wurden die vorphosphatierten (B 35) bzw. nicht vorphosphatierten Bänder (VB 35) zerschnitten und die gewonnenen Bleche mit einer Titan-haltigen Aktivierungslösung behandelt und anschließend mit der Phosphatierungslösung 4 nachphosphatiert. Die nicht vorphosphatierten Bleche zeigten ein Schichtgewicht der Nachphosphatierungsschicht von etwa 3,0 g/m<sup>2</sup>, während die vorphosphatierten Bleche ein Schichtgewicht von nur etwa 2,3 g/m<sup>2</sup> aufwiesen. Aufgrund der guten Kristallinität und Beständigkeit hat die Vorphosphatierungsschicht erstaunlicherweise nur zur Ausbildung einer dünneren, aber im wesentlichen gleichartig hochwertigen Nachphosphatierungsschicht geführt, wobei die Schichtdicke der Nachphosphatierungsschicht ausreichte und hierbei sogar noch Chemikalien eingespart werden konnten.

10 Anschließend wurde in einer Automobilfertigungsline zuerst eine KTL-Lackierung eines BASF-Lackes und danach wurde eine Füller- und Decklackierung mit einem Lacksystem entsprechend VW Mosel aufgebracht. Die an diesen lackierten Blechen vorgenommen Untersuchungen führten zu den folgenden Ergebnissen.

15 Tabelle 5: Ergebnisse der Korrosionsschutz- und Lackhaftungsuntersuchungen bei der Versuchsserie B (\* Schwitzwasser-Konstantklima-Test über 240 h nach DIN 50017 KK):

	Korrosion: 12 Monate Freibewitterung VDA 621-414	Lackhaftung: Steinschlag nach VW-Spezifikation: 12 Runden Salzsprüh-Kondenswasser-Wechseltest nach VDA 621-415			Lackhaftung: Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409		
		Unterwanderung	Unterwanderung	Lackabplatzungen		Note der Abplatzungen	
				mm	mm		
B 35		U < 1	U 1,8	1,0	0,5	Gt 1	Gt 2
VB 35		U < 1	U 1,5	1,0	0,5	Gt 1	Gt 2

Hierbei können Werte der Unterwanderung bis U 2,5 mm, der Lackabplatzungen bis 10 % und der Gitterschnittbenotung bis Gt 2 als ausreichend gut angesehen werden.

Die erfindungsgemäß vorphosphatierten und nachphosphatierten Bleche erreichten im wesentlichen die gleiche hohe Qualität wie die nicht vorphosphatierten und nur nachphosphatierten Bleche. Außerdem wurden zwei Montagegruppen gefertigt, von denen eine nur Vorphosphat- und Lackschichten und von denen die andere nur Nachphosphat- und Lackschichten aufwies; die nur vorphosphatierte lackierte Montagegruppe ergab mindestens gleichwertige Korrosions- und Lackhaftungsergebnisse wie die nur nachphosphatierte lackierte Montagegruppe. Damit konnte gezeigt werden, daß die erfindungsgemäß vorphosphatierten und ggfs. anschließend zusätzlich nachphosphatierten und lackierten Bleche den Bedingungen der Automobilindustrie voll Rechnung tragen. Es ist daher auch möglich, Teileverbunde nachzuphasphatisieren und zu lackieren, bei denen nur einige, aber nicht alle miteinander im Verbund stehende Teile vorphosphatiert worden waren.

Bei der Versuchsserie C wurden alle Probebänder (B 36 - B 43, VB 36) außer einem Probefband (VB 37) erfindungsgemäß an einem Rollcoater im no rinse-Verfahren vorphosphatiert. VB 37 wurde dagegen im konventionellen Spritzverfahren vorphosphatiert: Mit den geringen Kationen-Gehalten wie sie bei VB 37 gewählt wurden, wäre es bei einem Rollenauftrag nicht möglich, bei den kurzen Benetzungszeiten der no rinse-Verfahren ausreichend dicke Beschichtungen zu erzeugen. Die Probebänder wurden vor der Vorphosphatierung bei B 40 und VB 37 mit einer Titan-haltigen Aktivierungslösung behandelt. Für die Vorphosphatierung wurde bei B 36 bis B 41 die Phosphatierungslösung 1 und wurde bei B 42 und B 43 die Phosphatierungslösung 2 ohne bzw. mit unterschiedlich hohen Peroxid-Gehalten eingesetzt. Alle Bleche wurden dann mit der zuvor teilweise bereits verwendeten Aktivierung auf Basis Titan erneut aktiviert und mit der Nachphosphatierungslösung 5 behandelt, um eine zweite Phosphatierungsschicht auszubilden.

Tabelle 6: Bedingungen und Ergebnisse der Vorphosphatierung bzw. der Nachphosphatierung bei der Versuchsserie C.

	zusätzliche Aktivierung	Vor-Phosph. Lösung	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> im Bad	Vorphosphatierungs-schicht	mittlere Korngrösse in µm	Schichtgewicht in g/m <sup>2</sup> jeweils nur von einer Phosphatschicht
--	-------------------------	--------------------	--------------------------------------	----------------------------	---------------------------	--

		s. Tab. 4	g/l	Qualität	Vor-Ph.	Vor-Ph.	Nach-Ph.
VB 36	-	-	-	-	-	-	3,7
B 36	-	1	0	A	-	1,7	3,2
B 37	-	1	0	A	-	1,4	3,3
B 38	-	1	30	B	-	1,1	3,7
B 39	-	1	50	C	5 - 10	0,9	3,5
B 40	Ti	1	50	C	ca. 5	1,4	3,3
B 41	-	1	80	C	5 - 10	0,9	4,2
B 42	-	2	0	A	5 - 10	1,1	3,3
B 43	-	2	50	C	5 - 10	0,9	4,3
VB 37	Ti	3	0	C	ca. 5	1,9	3,6

Qualität der Vorphosphatierungsschicht:

A

amorph, nicht wasserfest

B

teilweise kristallin, fast wasserfest

C sehr kristallin

5 und wasserfest, beständig gegen Flüssigkeiten.

Hierbei zeigte sich, daß die Kristallinität der Vorphosphatierungsschicht bei einem hohen Zink-Gehalt wesentlich vom ausreichenden Gehalt an Peroxid in der Phosphatierungslösung abhängt. Bei dieser Versuchsserie ergab sich, daß das Schichtgewicht bei der Vorphosphatierungsschicht stärker ansteigt, wenn vorher mit einer Aktivierungslösung behandelt wurde, und daß dann ein etwas geringeres Schichtgewicht der Nachphosphatierungsschicht als sonst ausgebildet wird.

10

Die derart beschichteten Bleche wurden in einer Automobilfertigungslinie mit einer Bleihaltigen KTL-Lackierung PPG 742-962 / G5 beschichtet, jedoch nicht mit weiteren Lackschichten. An diesen Blechen wurden Korrosionsresistenz und Lackhaftung bestimmt.

15 Tabelle 7: Ergebnisse der Korrosions- und Lackhaftungsuntersuchungen zu der Versuchsserie C:

	Lackhaftung: Gitterschnitt nach BMW vor und nach 40 h in 5 %iger NaCl-Lösung bei 40 °C		Korrosion: 10 Wochen Ford-Scab-Test nach BI 123-01
	Gitterschnitt-Note nach DIN EN ISO 2409		Unterwanderung in mm
	bei Beginn	nach 40 h	einseitig gemessen
VB 36	Gt 0	Gt 1	U 1,5
B 36	Gt 0	Gt 1	U 1,0 - 1,5
B 37	Gt 0	Gt 1	U 1,5
B 38	Gt 1	Gt 1	U 1,5
B 39	Gt 1	Gt 1	U 1,0 - 1,5
B 40	Gt 1	Gt 1	U 1,0 - 1,5
B 41	Gt 0	Gt 0 - 1	U 1,0 - 1,5
B 42	Gt 0	Gt 1	U 1,5
B 43	Gt 0	Gt 1	U 1,5 - 1,8
VB 37	Gt 0	Gt 1	U 1,5

Hierbei können Werte der Unterwanderung bis U 2,5 mm und der Gitterschnittbenotung bis Gt 2 als ausreichend gut angesehen werden.

Während sich für die Kristallinität und Beständigkeit der Vorphosphatierungsschicht ein Optimum des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehaltes bei etwa 40 bis 70 g/l ergab, zeigten sich jedoch für 80 g/l geringfügig bessere Ergebnisse der Lackhaftung. Insgesamt erwiesen sich die erfindungsgemäßen no rinse-Beispiele dem konventionellen Spritzvorphosphatierungsverfahren der VB 37 als mindestens gleichwertig.

Bei der Versuchsserie D wurden Bleche aus Aluminium AA 5754 bzw. AA 6016 im no-rinse-Verfahren mit der Phosphatierungslösung 1 vorphosphatiert, jedoch ohne Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hierbei wurden die Schichtgewichte systematisch variiert, und außerdem wurde jeweils ein Teil der Bleche beölt. Danach wurden Umformversuche durchgeführt: Hierbei ergab sich, daß die Kaltverformung der Bleche, die vorphosphatiert und nicht beölt wurden, noch eine gewisse Reibung aufwiesen, die der Reibung entsprach, die sich bei

Verformung von Blechen ergab, die mit einem Zr-haltigen Beizsystem, wie es als Standardqualität eingesetzt wird, und anschließend mit Öl beschichtet worden waren. Deutlich bessere Umformergebnisse ergaben sich jedoch bei vorphosphatierten und beölten Blechen. Parallel hierzu wurde die Festigkeit einer Klebeverbindung getestet: Die Festigkeit

5 der verklebten vorphosphatierten Bleche lag in vergleichbarer Größenordnung mit den gebeizten Blechen.

Die vorphosphatierten oder gebeizten Bleche wurden anschließend mit der Phosphatierungslösung 4, jedoch mit 18,2 g/l  $P_2O_5$ , mit 0,23 g/l freiem Fluorid und mit nahezu den gleichen Säure-Werten wie in Tabelle 4 angegeben, nachphosphatiert, danach mit einer

10 Nachspülösung auf Basis Zirkonfluorid gespült und mit einem kathodischen Tauchlack beschichtet. Die vorphosphatierten Bleche zeigten kein schlechteres Korrosions- und Lackhaftungsergebnis als die anfangs gebeizten Bleche, die eine Standardqualität darstellen. Parallel hierzu wurden weitere derartige Bleche zusätzlich mit einem Füller- und Decklack für einen Gesamtautomobil-Lackaufbau versehen und parallel hierzu getestet.

15 In allen Fällen wurde jeweils ohne und mit Öl bzw. mit einem für die Automobilanwendung handelsüblichen, hierfür speziell optimierten Trockenschmierstoff auf Basis Acrylat und zusätzlich mit Öl beschichtet, bevor - ggfs. nach einer Wärmebehandlung über 30 Minuten bei 205 °C, wie sie im Automobilbereich teilweise üblich ist - in allen Fällen nachphosphatiert und lackiert wurde. Alle vorphosphatierten Varianten zeigten das gleiche

20 gute oder ausnahmsweise ein sogar geringfügig besseres Ergebnis als die anfangs gebeizten Bleche (Tabelle 8).

Tabelle 8: Prüfergebnisse der vor- und nachphosphatierten sowie lackierten Bleche der Serie D aus Aluminiumlegierungen AA 6016 im Vergleich zu anfangs gebeizten und dann phosphatierten sowie lackierten Blechen.

Beispiel/Vergleichsbeispiel	VB 44	B 44	B 45	B 46	VB 47	B 47	B 48	B 49
Nachphosphatierungslösung bzw. Zr-haltige Beize	Beize	1	1	1	Beize	1	1	1
Schichtgewicht der ersten Beschichtung in mg/m <sup>2</sup>	2 - 8 als Zr	1300	1300	1300	2 - 8 als Zr	1300	1300	1300
Öl-Auftrag	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	nein
Trockenschmierstoff-	nein	ja	nein	nein	nein	ja	nein	nein

Auftrag								
Wärmebehandlung 30 min 205 °C	-	-	-	ja	-	-	-	ja
Schichtgewicht der Phosphatierung mit Lösung 4 in g/m <sup>2</sup>	3,6	3,3	3,3	3,3	3,6	3,3	3,3	3,3
KTL-Lack	ja							
Füller und Decklack	-	-	-	-	ja	ja	ja	ja
Lockheed-Test nach DIN EN 3665: Unterwanderung in mm	1,8	-	1,8	-	-	-	-	-
1 Jahr Freibewitterung nach VDA 621-414: Unterwanderung in mm	-	-	-	-	U 0	U 0	U 0	U 0
Gitterschnitt-Note nach DIN EN ISO 2409: zu Beginn	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 1	Gt 1	Gt 0
dito: nach 240 h Schwitzwasser-Konstant-Klima-Test nach DIN 50017 KK	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 1	Gt 1	Gt 1

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässerigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
  - 26 bis 60 g/l Zinkionen,
  - 0,5 bis 40 g/l Manganionen und
  - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , enthält.
- 10 2. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässerigen sauren Phosphatierungslösung und anschließendes Aufrocknen der Phosphatierungslösung, meistens ohne Nachspülen, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
  - 10 bis 60 g/l Zinkionen bzw. bei Zink-reichen Oberflächen vor der Benetzung 0 bis 60 g/l Zinkionen enthält,
  - 0,5 bis 40 g/l Manganionen,
  - 50 bis 300 g/l Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ ,
  - 0,5 bis 120 g/l Peroxidionen, gerechnet als  $H_2O_2$ , oder/und
  - 0,5 bis 50 g/l Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere enthält.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 20 g/l Nickelionen enthält.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere, insbesondere von N-haltigen Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone, enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der das Verhältnis der Summe der Kationen zu den Phosphationen, gerechnet als  $P_2O_5$ , im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 8 liegt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 12 ml/m<sup>2</sup> auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird.

5 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Phosphatierungslösung eine Schicht mit einem Schichtgewicht der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht im Bereich von 0,2 bis 5 g/m<sup>2</sup> gebildet wird.

10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht wird.

15 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Metallteils bei Temperaturen im Bereich von 20 und 120 °C bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphatschicht ausgebildet wird mit folgender Zusammensetzung:

20 - frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Ni,  
- 5 bis 40 Gew.-% Zn,  
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und  
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

25 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile nach dem Aufrocknen einer ersten Phosphatierungslösung entsprechend mindestens einem der vorstehenden Ansprüche mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt werden, wobei diese zweite Lösung

30 - frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 20 g/l Nickelionen in der Phosphatierungslösung enthält und  
- 0 bis 20 g/l Zinkionen,  
- 0 bis 5 g/l Manganionen und  
- 5 bis 50 g/l Phosphationen, gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile vor der Benetzung mit der ersten oder/und zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder Aktivierungssuspension benetzt werden.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Phosphatierungslösung mindestens 0,3 mg/l Kupferionen bzw. die ggf. eingesetzte zweite Phosphatierungslösung 0,1 bis 50 mg/l Kupferionen enthält.  
5
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste oder/und zweite Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der der S-Wert als Verhältnis der freien Säure zum Gesamtgehalt der Phosphationen im Bereich von 10 0,03 und 0,6 liegt.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin, auf Basis Nitrobenzolsulfinsäure oder auf Basis Hydroxylamin, ein Chlorat, ein Nitrat, ein Perborat oder eine organische Nitroverbindung wie z.B. Paranitrotoluolsulfinsäure enthält.  
15
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise  $H_2O_2$ , in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/l enthält, gerechnet als  $H_2O_2$ .  
20
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von Perborsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure enthält.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 25 die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid oder/und komplexem Fluorid, insbesondere 0,01 bis 5 g/l Fluorid in freier oder/und gebundener Form, enthält.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C aufgebracht wird.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 5 direkt auf eine Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufgebracht wird, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Metallteil aufgetrocknete erste oder/und zweite Phosphatschicht mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere einem Umformöl oder 10 Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff, benetzt wird.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine evtl. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage von bzw. aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt wird.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 15 die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung oder/und mit einer Klebstoffschicht beschichtet und ggf. umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Metallteilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt oder/und anderweitig miteinander verbunden werden können.
24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder/und zweiten aufgebrachten Phosphatschicht versehenen Metallteile entweder vor oder erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer 25 Beschichtung entsprechend Anspruch 23 beschichtet werden.
25. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30 24 beschichteten Metallteile als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung insbesondere vor der Lackierung bzw. als vorbehandelte Metallteile insbesondere für die Automobilindustrie vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffschicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und zusammengeschweißt werden.

26. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24 beschichteten Metallteile für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.

5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02498

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C23C22/18 C23C22/83 C23C22/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 49 508 A (HENKEL KGAA) 12 May 1999 (1999-05-12)	2,3,5-10
Y	page 2, line 26 -page 3, line 54  claims 1,2 ---	11-15, 17-26
A	DE 44 33 946 A (HENKEL KGAA) 28 March 1996 (1996-03-28)	1-3,5-10
Y	page 3, line 66 -page 5, line 10; claims 1-10,14,15 page 5, line 1-10 & EP 0 774 016 A (HENKEL KGAA) 21 May 1997 (1997-05-21) cited in the application ---	11-15, 17-26  -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2001

Date of mailing of the international search report

29/05/2001

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Joffreau, P-O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP 01/02498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 228 151 A (NIPPON PAINT CO LTD) 8 July 1987 (1987-07-08) column 4, line 1-55 column 7, line 1 -column 8, line 18 ---	2,3,5-10
A	DE 44 43 882 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13 June 1996 (1996-06-13) column 3, line 2 -column 4, line 64 & EP 0 796 356 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 24 September 1997 (1997-09-24) cited in the application ---	1-26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US 01/02498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 19749508 A	12-05-1999	AU	1558399 A		31-05-1999
		BR	9813180 A		22-08-2000
		WO	9924638 A		20-05-1999
		EP	1029111 A		23-08-2000
		ZA	9810120 A		10-05-1999
DE 4433946 A	28-03-1996	AT	182632 T		15-08-1999
		CA	2200893 A		28-03-1996
		DE	59506484 D		02-09-1999
		WO	9609422 A		28-03-1996
		EP	0774016 A		21-05-1997
		ES	2135090 T		16-10-1999
		JP	10505881 T		09-06-1998
		US	5976272 A		02-11-1999
EP 0228151 A	08-07-1987	AT	99002 T		15-01-1994
		AT	160592 T		15-12-1997
		DE	3650659 D		08-01-1998
		DE	3650659 T		02-07-1998
		DE	3689442 D		03-02-1994
		DE	3689442 T		16-06-1994
		EP	0544650 A		02-06-1993
		HK	1007771 A		23-04-1999
		HK	1012681 A		05-05-2000
		SG	52645 A		28-09-1998
DE 4443882 A	13-06-1996	AT	173034 T		15-11-1998
		AU	700492 B		07-01-1999
		AU	4259996 A		26-06-1996
		CA	2207932 A		13-06-1996
		CN	1169165 A		31-12-1997
		DE	59504172 D		10-12-1998
		WO	9617977 A		13-06-1996
		EP	0796356 A		24-09-1997
		ES	2124032 T		16-01-1999
		JP	10510322 T		06-10-1998
		US	5904786 A		18-05-1999



•

•

•

## INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Intern  
PCT/EP 01/02498A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C22/18 C23C22/83 C23C22/78

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 49 508 A (HENKEL KGAA) 12. Mai 1999 (1999-05-12)	2,3,5-10
Y	Seite 2, Zeile 26 -Seite 3, Zeile 54  Ansprüche 1,2 ----	11-15, 17-26
A	DE 44 33 946 A (HENKEL KGAA) 28. März 1996 (1996-03-28)	1-3,5-10
Y	Seite 3, Zeile 66 -Seite 5, Zeile 10; Ansprüche 1-10,14,15 Seite 5, Zeile 1-10 & EP 0 774 016 A (HENKEL KGAA) 21. Mai 1997 (1997-05-21) In der Anmeldung erwähnt ----	11-15, 17-26
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Mai 2001	29/05/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Joffreau, P-O

## INTERNATIONA

## RECHERCHENBERICHT

Aktenzeichen

PCT/EP 01/02498

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	EP 0 228 151 A (NIPPON PAINT CO LTD) 8. Juli 1987 (1987-07-08) Spalte 4, Zeile 1-55 Spalte 7, Zeile 1 -Spalte 8, Zeile 18 ----	2,3,5-10
A	DE 44 43 882 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Spalte 3, Zeile 2 -Spalte 4, Zeile 64 & EP 0 796 356 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 24. September 1997 (1997-09-24) in der Anmeldung erwähnt ----	1-26

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen

die in der gleichen Patentfamilie gehören

Internatik

Patentzeichen

PCT/L. 01/02498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19749508 A	12-05-1999	AU	1558399 A	31-05-1999
		BR	9813180 A	22-08-2000
		WO	9924638 A	20-05-1999
		EP	1029111 A	23-08-2000
		ZA	9810120 A	10-05-1999
DE 4433946 A	28-03-1996	AT	182632 T	15-08-1999
		CA	2200893 A	28-03-1996
		DE	59506484 D	02-09-1999
		WO	9609422 A	28-03-1996
		EP	0774016 A	21-05-1997
		ES	2135090 T	16-10-1999
		JP	10505881 T	09-06-1998
		US	5976272 A	02-11-1999
EP 0228151 A	08-07-1987	AT	99002 T	15-01-1994
		AT	160592 T	15-12-1997
		DE	3650659 D	08-01-1998
		DE	3650659 T	02-07-1998
		DE	3689442 D	03-02-1994
		DE	3689442 T	16-06-1994
		EP	0544650 A	02-06-1993
		HK	1007771 A	23-04-1999
		HK	1012681 A	05-05-2000
		SG	52645 A	28-09-1998
DE 4443882 A	13-06-1996	AT	173034 T	15-11-1998
		AU	700492 B	07-01-1999
		AU	4259996 A	26-06-1996
		CA	2207932 A	13-06-1996
		CN	1169165 A	31-12-1997
		DE	59504172 D	10-12-1998
		WO	9617977 A	13-06-1996
		EP	0796356 A	24-09-1997
		ES	2124032 T	16-01-1999
		JP	10510322 T	06-10-1998
		US	5904786 A	18-05-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**